

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-271501

(43)Date of publication of application : 08.10.1999

(51)Int.Cl.

G02B 1/04
B29D 11/00
C08G 18/38
G02B 3/00
G02C 7/10
// C09K 3/00
B29K 81:00

(21)Application number : 10-069151

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 18.03.1998

(72)Inventor : IRYO TAKEAKI

SAITO TORU

KUBOTA SATOSHI

(54) ULTRAVIOLET-RAY ABSORBING PLASTIC LENS AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a UV absorbing plastic lens capable of effectively absorbing all UV by incorporating a specified proportion of a UV absorber having a specified mol.wt. based on the amt. of a stock monomer.

SOLUTION: The plastic lens contains 0.7-5 pts.wt., preferably 1-3 pts.wt. UV absorber having a mol.wt. of ≤ 360 based on 100 pts.wt. stock monomer. The stock monomer is, e.g., a monomer based on a mixture of a polyisocyanate compd. and a polythiol compd. giving a thiourethane resin or a (meth)acrylate compd. The UV absorber is a cyanoacrylate, benzotriazole or the like, preferably the benzotriazole, in particular 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H- benzotriazole whose mol.wt. is 225.

Disclaimer:

This English translation is produced by machine translation and may contain errors. The JPO, the INPIT, and those who drafted this document in the original language are not responsible for the result of the translation.

Notes:

1. Untranslatable words are replaced with asterisks (***).
2. Texts in the figures are not translated and shown as it is.

Translated: 01:53:05 JST 08/30/2011

Dictionary: Last updated 07/13/2011 / Priority: 1. Chemistry / 2. Mechanical engineering

CLAIM + DETAILED DESCRIPTION

[Claim(s)]

[Claim 1]An ultraviolet absorbability plastic lens, wherein molecular weight contains 360 or less ultraviolet ray absorbent at a rate of 0.7 to 5 weight section to raw material monomer 100 weight section.

[Claim 2]The ultraviolet absorbability plastic lens according to claim 1 in which said ultraviolet ray absorbent is a benzotriazol system compound.

[Claim 3]The ultraviolet absorbability plastic lens according to claim 1 or 2 in which said raw material monomer uses a mixture of a polyisocyanate compound and a polythiol compound as a principal component.

[Claim 4]The 1st mixing process with which molecular weight mixes 360 or less ultraviolet ray absorbent at a rate of 0.7 to 5 weight section to raw material monomer 100 weight section, A manufacturing method of an ultraviolet absorbability plastic lens having the 2nd mixing process that adds a polymerization catalyst after said 1st mixing process, and a polymerization process which polymerizes said raw material monomer after said 2nd mixing process.

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention]This invention relates to an ultraviolet absorbability plastic lens which protects an eye from ultraviolet radiation, and a manufacturing method for the same.

[0002]

[Description of the Prior Art]Plastics deteriorate by light, especially ultraviolet radiation, and it is known that after-yellowing etc. will arise. In order to prevent deterioration by the ultraviolet radiation of a direct this slack plastic lens to sunlight, it polymerizes by adding an ultraviolet ray absorbent in a monomer, and making an ultraviolet ray absorbent contain in a plastic lens is performed very more ordinarily than before.

[0003]If the content of the ultraviolet ray absorbent in this case is enough if the ultraviolet radiation of short wavelength is absorbable from a viewpoint of the prevention from deterioration of a plastic lens, and it is made high concentration not much, in order that a plastic lens may yellow-ize, They are about 0.05-0.2 weight sections and a minute amount to raw material monomer 100 weight section ([Refer to / etc / JP,H1-230003,A and JP,H5-164902,A]).

[0004]

[Problem to be solved by the invention]However, the increase in the amount of ultraviolet radiation which reaches on the ground by depletion of an ozone layer is made into a problem, and the hazardous property over a human body came to be cried for in recent years.

[0005]Especially an eye is a part which is easy to be affected by the influence of ultraviolet radiation also in a human body, and if it is exposed to ultraviolet radiation over a long period of time more than needed, it is said that it is easy to become a cataract.

[0006]Ultraviolet radiation is an about 180-400-nm electromagnetic wave. Among these, although ultraviolet radiation with a wavelength of 380 nm or less could be enough absorbed by addition of the minute amount of the ultraviolet ray absorbent to the plastic lens mentioned above, to ultraviolet radiation with a long wavelength of 380-400 nm, its absorption engine performance was low. However, 380-400-nm ultraviolet radiation has high permeability, and since it is harmful to an eye, it is requested that all the ultraviolet radiation containing still such long wavelength is absorbed almost thoroughly now.

[0007]This invention was made in view of the above-mentioned request, and an object of this invention is to provide an ultraviolet absorbability plastic lens which can absorb all the ultraviolet radiation effectively, and a manufacturing method for the same.

[0008]

[Means for solving problem]this invention person repeated examination wholeheartedly in order to attain the above-mentioned purpose.

[0009]In order to give ultraviolet absorption ability to a plastic lens, it scours mainly with the following impregnation method, and there is the crowded method.

[0010]As indicated, for example to JP,H1-230003,A and JP,H9-269401,A, [an impregnation method] It is the method of dissolving an ultraviolet ray absorbent in water or an organic solvent, and the plastic lens fabricated in the liquid containing this ultraviolet ray absorbent being immersed, and impregnating the plastic lens surface with an ultraviolet ray absorbent. It is reported to JP,H9-269401,A that the plastic lens whose ultraviolet ray transmission in 400 nm is 2.75% was obtained by this method.

[0011]However, when this invention person inquires, since the physical properties of a lens surface change with ultraviolet ray absorbents, this impregnation method has the problem that adhesion with the hard court layer and primer layer which are later formed in a lens surface falls. Although it is possible to use the hard court layer which can be dyed, and to apply or impregnate the surface of a hard court layer with an ultraviolet ray absorbent, there is a problem that the abrasion-proof nature and endurance of a hard court layer fall in that case. Mainstream plastics have a bad dye affinity at the high refractive index of acrylate (meta) and a thio urethane system now. Therefore, since it is difficult for workability to fall since time is taken, or for you to make it impregnated uniformly when it is going to impregnate these lens surfaces with an ultraviolet ray absorbent, there is a problem that the yield falls. Therefore, the impregnation method was not satisfactory at a quality side and a cost aspect.

[0012]As it scours and the crowded method is indicated to JP,H1-230003,A, JP,H5-164902,A, etc. on the other hand, After adding an ultraviolet ray absorbent to the raw material monomer used as a plastic lens substrate and mixing to it, it is the method of obtaining the plastic lens in which it polymerizes in glass type and the ultraviolet ray absorbent was scoured.

[0013]However, in order to make ultraviolet radiation with a wavelength of 380-400 nm fully absorb by this

kneading crowded method, a quite high-concentration ultraviolet ray absorbent must be mixed to a raw material monomer. Therefore, there is a problem of coloring it yellow, so that it cannot use as a lens, as mentioned above. There is a problem that an ultraviolet ray absorbent deposits on the surface depending on the kind of ultraviolet ray absorbent at the time of shaping. Glass type adhesion worsens depending on the kind of monomer, and transcription of a mold cannot be performed by the separation under polymerization, but there is a problem that an appearance defect and poor frequency arise. It is known that a monomer will stop hardening depending on the combination of the kind of monomer and an ultraviolet ray absorbent, and a polymerization reaction will become uneven.

[0014]Therefore. [JP,H9-269401,A] [giving the ultraviolet absorption capability to scour and to absorb wavelength light of 400 nm or less to a plastic lens by the crowded method] It was thought difficult to scour and to make an ultraviolet ray absorbent contain so much in a plastic lens by the crowded method conventionally as it was indicated that it turned out that it is dramatically difficult.

[0015]On the other hand, this invention person paid his attention to the molecular weight of an ultraviolet ray absorbent in order to make a plastic lens contain an ultraviolet ray absorbent so much by this kneading crowded method. Namely, when making the same quantity contain, if the molecular weight of an ultraviolet ray absorbent is small, the solubility over a raw material monomer will become high, And if the molecular weight of an ultraviolet ray absorbent is 360 or less as a result of inquiring from the standpoint that it increases in molar ratio conversion and ultraviolet absorption ability improves, It checks scouring the ultraviolet ray absorbent of the quantity which can fully absorb ultraviolet radiation with a wavelength of 380-400 nm depending on a raw material monomer that there are no problems, such as a deposit, in a plastic lens, and putting it, and came to make this invention.

[0016]Therefore, the invention according to claim 1 provides an ultraviolet absorbability plastic lens, wherein molecular weight contains 360 or less ultraviolet ray absorbent at a rate of 0.7 to 5 weight section to raw material monomer 100 weight section.

[0017]Also in an ultraviolet ray absorbent, since the compound of a benzotriazol system has a raw material monomer and good compatibility and it is rare to color a plastic lens yellow, it is a desirable ultraviolet ray absorbent.

[0018]Therefore, the invention according to claim 2 provides the ultraviolet absorbability plastic lens according to claim 1 in which said ultraviolet ray absorbent is a benzotriazol system compound.

[0019]Even if what uses the mixture of a polyisocyanate compound and a polythiol compound as a principal component made many ultraviolet ray absorbents contain also in said raw material monomer, it was accepted that a problem does not arise and it turned out that it is desirable.

[0020]Therefore, the invention according to claim 3 provides the ultraviolet absorbability plastic lens according to claim 1 or 2 in which said raw material monomer uses the mixture of a polyisocyanate compound and a polythiol compound as a principal component.

[0021]If an ultraviolet ray absorbent is blended with a raw material monomer so much, in order to dissolve an ultraviolet ray absorbent in a raw material monomer uniformly, after adding an ultraviolet ray absorbent to a raw material monomer, time to mix and agitate is required to some extent. On the other hand, if a polymerization catalyst is added to a raw material monomer, a polymerization reaction will advance and thicken gradually also at ordinary temperature. Therefore, before not adding a polymerization catalyst and an ultraviolet ray absorbent simultaneously but adding a polymerization catalyst, by adding an ultraviolet ray

absorbent to a raw material monomer, and mixing it showed that the mixed time for dissolving an ultraviolet ray absorbent became short, and productivity became good.

[0022]Therefore, the 1st mixing process with which molecular weight mixes 360 or less ultraviolet ray absorbent at a rate of 0.7 to 5 weight section to raw material monomer 100 weight section in the invention according to claim 4, The manufacturing method of the ultraviolet absorbability plastic lens having the 2nd mixing process that adds a polymerization catalyst, and a polymerization process which polymerizes said raw material monomer after said 2nd mixing process is provided after said 1st mixing process.

[0023]

[Mode for carrying out the invention]Hereafter, although an embodiment of the invention is described, this invention is not limited to the following embodiment.

[0024]As the ultraviolet absorbability plastic lens of this invention was mentioned above, molecular weight contains 360 or less ultraviolet ray absorbent at a rate of 0.7 to 5 weight section to raw material monomer 100 weight section.

[0025]Here, [as a raw material monomer which can be used by this invention] Although not restricted in particular, what uses as a principal component the mixture of the polyisocyanate compound which serves as thio urethane system resin, for example, and a polythiol compound, an acrylate (meta) system compound, diethylene glycol bisallyl carbonate, etc. can be illustrated.

[0026][as a polyisocyanate compound which is one raw material of thio urethane system resin] For example, tolylene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate, Polymeric type diphenylmethane diisocyanate, tolidine di-isocyanate, Naphthalene diisocyanate, hexamethylene di-isocyanate, isophorone diisocyanate, Xylylene diisocyanate, **** xylylene diisocyanate, hydro-diphenylmethane diisocyanate, Tetramethyl xylylene diisocyanate, 2,5-bis(isocyanatemethyl)bicyclo [2.2.1] heptane, 2,6-bis(isocyanatemethyl)bicyclo [2.2.1] heptane, 3,8-bis(isocyanatemethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2.6}]-Deccan, 3,9-bis(isocyanatemethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2.6}]-Deccan, 4,8-bis(isocyanatemethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2.6}]-Deccan, 4,9-bis(isocyanatemethyl)tricyclo [5.2.1.0^{2.6}]-Deccan, The allophanate denaturation object of polyisocyanate compounds, such as dimer acid diisocyanate, and those compounds, a buret denaturation object, and an isocyanurate denaturation object are mentioned, independent or two sorts or more can be mixed, and these compounds can be used. In these polyisocyanate compounds, the compound of compatibility with an ultraviolet ray absorbent to an aromatic system is preferred.

[0027][as a polythiol compound which is another raw material of thio urethane system resin] The 4-mercaptomethyl 3,6-dithio 1,8-octanedithiol shown, for example with a following formula (1) although not restricted in particular, The pentaerythritol tetra (3-mercaptopropionate) shown with a following formula (2) and the polythiol compound which has four or more sulfhydryl groups shown with a following general formula (3) can be illustrated.

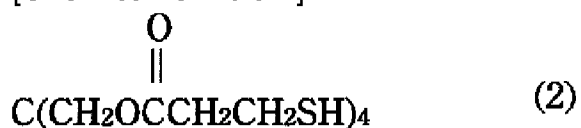
[0028]

[Chemical formula 1]



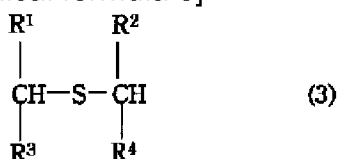
[0029]

[Chemical formula 2]

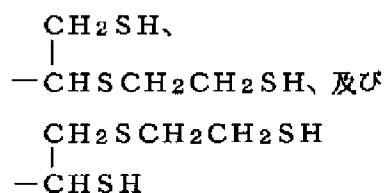


[0030]

[Chemical formula 3]



(但し、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、 H 、 $-\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、

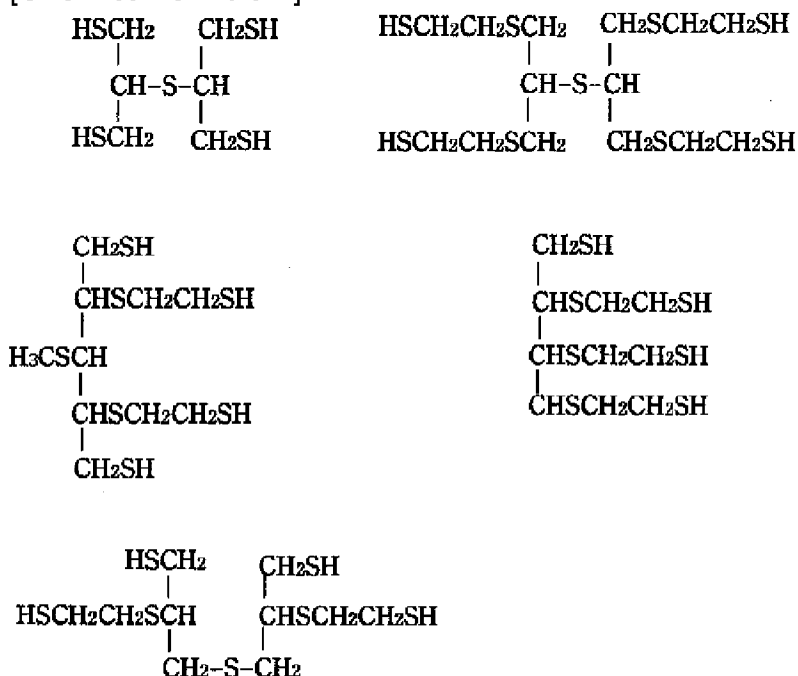


から選ばれ、分子中に SH 基が4個以上存在する組み合わせである。)

[0031] As an example of the polythiol compound shown by this general formula (3), the compound of the following constitutional formulas can be mentioned, for example.

[0032]

[Chemical formula 4]



[0033] The mixing ratio of a polyisocyanate compound and a polythiol compound has [the range of NCO/SH (molar ratio) = 0.5-3.0, especially 0.5-1.5] a preferred rate of the functional group of an isocyanate group and a thiol group.

[0034] Although the raw material monomer of thio urethane system resin uses these polyisocyanate compounds and polythiol compounds as a principal component, As other components, colorants, such as an

[0035]Thio urethane system resin is provided with the characteristics that a refractive index and an Abbe's number are high and impact strength is also high, and is excellent as a material of a plastic lens. It is rare to dissolve an ultraviolet ray absorbent well and for an ultraviolet ray absorbent to deposit on the surface at the time of shaping. Even if adhesion with glass is so good that an internal release agent is needed and it makes an ultraviolet ray absorbent contain at high concentration, When it is made to polymerize with a glass type, the phenomenon in which glass type adhesion worsens is not generated, either, but since it has the characteristics that moreover no possibility that a polymerization may be checked with an ultraviolet ray absorbent is also almost, it excels most as a raw material of the ultraviolet absorbability plastic lens of this invention.

[0037]

$$\text{CH}_2=\text{C}(\text{R}^{13})\text{C}(=\text{O})\text{O}(\text{OR}^{14})_m\text{O}-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_2(\text{X})_2-\text{O}(\text{R}^{14})_n\text{C}(=\text{O})\text{C}(\text{R}^{15})\text{CH}_2 \quad (4)$$

[as an example of the acrylate (meta) system monomer of a general formula (4)] 2,2-bis(3,5 - jib ****- 4-(meth)acryloyloxy ethoxy phenyl)propane, 2,2-bis(4-(meth)acryloyloxy ethoxy phenyl)propane, 2,2-bis[4-(beta-hydroxy-gamma-(meth)acryloyloxy) propoxy phenyl] propane, etc. are raised.

[0039]As other polymerization nature monomers made to copolymerize with an acrylate (meta) system compound, styrene, Aromatic monofunctional nature vinyl monomers, such as chloro styrene, bromostyrene, and alpha-methylstyrene, Aromatic polyfunctional vinyl monomers, such as divinylbenzene or its chlorine, and a derivative by which bromination was carried out, Methyl (meta) acrylate, ethyl (meta) acrylate, 2-hydroxyethyl (meta) acrylate, Glycidyl methacrylate, benzyl methacrylate, phenoxy methacrylate, Monofunctional nature (meta) acrylate system monomers, such as cyclohexyl methacrylate, Ethylene glycol di(metha)acrylate, diethylene glycol di(meta)acrylate, Triethylene glycol di(metha)acrylate, tetraethylene glycol di(metha)acrylate, Propyleneglycol di(meth) acrylate, dipropylene glycol di(meta)acrylate, Polyfunctional (meta) acrylic monomers, such as urethane (meta) acrylate obtained from di(meth)acrylate, various isocyanate compounds and a hydroxyl group, or sulfhydryl group content (meta) acrylate of butanediol, and also said formula (1), The thiol compounds of a formula (2) and a formula (3), pentaerythritol Thiol compounds, such as tetra (mercapto acetate), can be used. These monomers can also use independent or two sorts or more for one sort simultaneously.

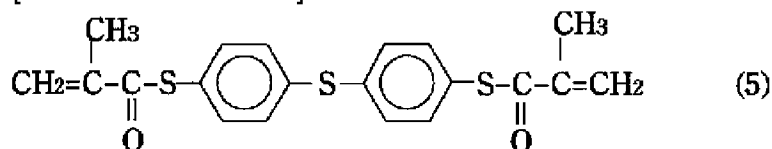
[0040]An acrylate (meta) system monomer has [the blending ratio of the acrylate (meta) system monomer of said general formula (4), and other polymerization nature monomers / other polymerization nature monomers] 80 to 20weight % of a preferred range 20 to 80weight %. [as components other than these raw material monomers] In addition to the ultraviolet ray absorbent mentioned later, a thermal polymerization initiator and/or an acetophenone series with organic peroxide, an azo compound, etc. common, for example, Colorants, such as general photopolymerization initiators, such as a benzoin system and a benzophenone series, a cross linking agent, light stabilizer, an antioxidant, a disperse dye, an oil color, a pigment, etc. can be added suitably.

[0041](Meta) The plastic lens of an acrylate system excels [refractive index] in flexural strength highly.

[0042]The combination which obtains the copolymer of the acrylate system and/or vinyl system monomer which have a sulfur atom and an aromatic ring in molecular structure (meta), and other polymerization nature monomers as a raw material monomer can be mentioned. The compound etc. which are denoted by the following formula (5) and a general formula (6) as the acrylate system which has a sulfur atom and an aromatic ring in molecular structure here (meta), and/or a vinyl system monomer are raised.

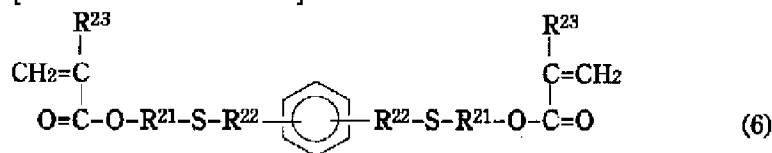
[0043]

[Chemical formula 6]



[0044]

[Chemical formula 7]



[0045] (R^{23} shows a hydrogen atom or a methyl group among a formula, and R^{21} and R^{22} show the alkylene group of the carbon numbers 1-8, respectively.)

As other polymerization nature monomers, one sort, such as an aromatic monofunctional nature vinyl monomer mentioned above, an aromatic polyfunctional vinyl monomer, a monofunctional nature (meta) acrylate system monomer, a polyfunctional (meta) acrylate system monomer, and thiol compounds, or two sorts or more can be used.

[0046][the compounding ratio of the acrylate system and/or vinyl system monomer which have a sulfur atom and an aromatic ring in molecular structure (meta), and other polymerization nature monomers] 20 to 80weight %, other polymerization nature monomers have 80 to 20weight % of a preferred range, and the acrylate system and/or vinyl system monomer which have a sulfur atom and an aromatic ring in molecular structure (meta) can obtain the copolymer which excels [refractive index] in a heat-resisting property highly from these raw material monomers. [as a raw material which can be blended in addition to the ultraviolet ray absorbent mentioned later] For example, colorants, such as general photopolymerization initiators, such as a general thermal polymerization initiator and/or acetophenone series, such as organic peroxide and an azo compound, a benzoin system, and a benzophenone series, a cross linking agent, light stabilizer, an

antioxidant, a disperse dye, an oil color, a pigment, etc. can be added suitably.

[0047]In this invention, molecular weight uses 360 or less compound as an ultraviolet ray absorbent. If molecular weight uses the ultraviolet ray absorbent exceeding 360, the solubility to the inside of a raw material monomer will fall, Even the loadings of five or less weight sections mentioned later do not have ultraviolet absorption capability sufficient in the critical mass which does not deposit and deposit on the plastic lens surface, the plastic lens which can fully absorb the ultraviolet radiation of the wavelength which is 380-400 nm cannot be obtained, and the purpose of this invention cannot be attained.

[0048]As 360 or less ultraviolet ray absorbent, a cyanoacrylate system, a salicylic acid system, a benzophenone series, a benzotriazol system, etc. have molecular weight. As an ultraviolet ray absorbent of a cyanoacrylate system, ethyl-2-cyano 3,3-diphenyl acrylate (molecular weight 277) can be illustrated, for example. As a salicylic acid system ultraviolet ray absorbent, phenyl salicylate (molecular weight 214), 4-tert-buthylphenyl salicylate (molecular weight 270), p-octyl phenyl salicylate (molecular weight 326), etc. can be illustrated. As a benzophenone series ultraviolet ray absorbent, 2,4-dihydroxy benzophenone (molecular weight 214), 2-hydroxy-4-methoxybenzophenone (molecular weight 228), 2-hydroxy-4-octyloxybenzophenone (molecular weight 326), 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzophenone (molecular weight 224), 2,2'-dihydroxy-4,4'-dimethoxy benzophenone (molecular weight 274), 2,2',4,4'-tetrahydroxy benzophenone (molecular weight 246), etc. can be illustrated.

[0049][as a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent] For example, 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol (molecular weight 225), 2-(2-hydroxy-5-tert-buthylphenyl) benzotriazol (molecular weight 250), 2-(2-hydroxy-3,5-Jl and tert-buthylphenyl) benzotriazol (molecular weight 323), 2-(2-hydroxy-4-octyloxy phenyl)-2H-benzotriazol (molecular weight 339), 2-(2-hydroxy-3,5-Jl and tert-amyl phenyl) benzotriazol (molecular weight 351), 5-chloro-2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazol (molecular weight 358), 2-(3-tert-butyl-2-hydroxy-5-methylphenyl)-5-chloro-2H-benzotriazol (molecular weight 316), 2-(3,5-di-tert-pentyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazol (molecular weight 352), 2-(3,5-di-tert-butyl-2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazol (molecular weight 323), 2-(2-hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (molecular weight 323) etc. can be illustrated.

[0050]In these ultraviolet ray absorbents, solubility [as opposed to a raw material monomer in a benzotriazol system] is good, and ultraviolet absorption capability is high, and since the color in the compound simple substance is moreover provided with light color or the feature of it being white and being hard to color a lens, it is desirable. Although solubility is good and the Reason of solubility is moreover especially unknown, since the standup of a relative-spectral-distribution curve becomes sharp and the absorption coefficient of the wavelength of a visible light range falls to the raw material monomer of thio urethane system resin, the effect that the yellow taste of a lens decreases is also acquired. Also in a benzotriazol system, since 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol (molecular weight 225) has that the solubility over a raw material monomer is good, and becomes [little] yellow since a substituent is short and molecular weight is small, it is a desirable ultraviolet ray absorbent.

[0051]Therefore, [as a desirable combination of a raw material monomer and an ultraviolet ray absorbent] The raw material monomer of the thio urethane system resin which uses the mixture of a polyisocyanate compound and a polythiol compound as a principal component, a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, especially 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol can be mentioned. Since it excels in compatibility in using the polyisocyanate compound of an aromatic system especially, especially combination

with this 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol is preferred.

[0052]The loadings of an ultraviolet ray absorbent are one to 3 weight section preferably 0.7 to 5 weight section to raw material monomer 100 weight section. Since the plastic lens which blended the ultraviolet ray absorbent in this range fully absorbs ultraviolet radiation with a wavelength of 380-400 nm and can absorb most all the ultraviolet radiation, it can protect an eye from ultraviolet radiation. Specifically, average light transmission in a 300-400-nm wavelength band can be made into less than 1% for the permeability of the ultraviolet radiation in 400 nm of a 1-mm-thick lens less than 15%. If there are too many loadings of an ultraviolet ray absorbent, the dissolution to a raw material monomer will become difficult, and the inconvenience that an ultraviolet ray absorbent deposits on the plastics range surface at the time of shaping, glass type adhesion falls, or a polymerization reaction is checked will arise.

[0053][0053]. Next, ultraviolet absorbability plus CHIKKUREN of this invention is provided with the following. As the manufacturing method was mentioned above, molecular weight mixes 360 or less ultraviolet ray absorbent at a rate of 0.7 to 5 weight section to raw material monomer 100 weight section. A polymerization catalyst is added after a mixing process and this 1st mixing process. after a mixing process and the 2nd mixing process and said raw material monomer -- a polymerization.

[0054]That is, an ultraviolet ray absorbent is fully mixed with a raw material monomer before addition of a polymerization catalyst. When an ultraviolet ray absorbent is added at a rate mentioned above to the raw material monomer, in order to make it dissolve uniformly enough, churning and mixed time are about [1 hour] necessities. The business time for agitating this ultraviolet ray absorbent and mixing is a process peculiar to this invention method which blends an ultraviolet ray absorbent with a raw material monomer so much from before. Since a polymerization will advance gradually also at ordinary temperature if a polymerization catalyst is added to a raw material monomer, a raw material monomer solution thickens gradually. [therefore for the vicious circle which will take the time for the dissolution further so much for thickening if a polymerization catalyst and an ultraviolet ray absorbent are added to a raw material monomer, and mixing time starts] Churning remarkable for dissolving an ultraviolet ray absorbent uniformly and mixed time are required, productivity worsens, and the working life of a raw material monomer becomes short, and production has trouble.

[0055]Therefore, according to the manufacturing method of the ultraviolet absorbability plastic lens of this invention, a raw material is mixable with sufficient productivity.

[0056]The manufacturing method of this invention can be performed according to the manufacturing method of the usual plastic lens except the process which dissolves an ultraviolet ray absorbent in a raw material monomer uniformly before adding a polymerization catalyst.

[0057]The 1st mixing process is a process which about 0.5 to 2 hours is spent, usually fully mixes and agitates an ultraviolet ray absorbent in a raw material monomer, and is dissolved uniformly. It is preferred to also add and mix components other than a raw material monomer and an ultraviolet ray absorbent with an ultraviolet ray absorbent at this time.

[0058]A polymerization catalyst is added, mixed churning is carried out, and a solution is made to dissolve a polymerization catalyst in the solution which the ultraviolet ray absorbent fully dissolved in the raw material monomer in the 2nd mixing process.

[0059]By the kind of raw material monomer, and a polymerization method, the kind of this polymerization

catalyst is chosen suitably and is not restricted in particular.

[0060]A polymerization raw material solution is preferably deaerated under a vacuum after the 2nd process. Next, a polymerization raw material solution is poured into the crevice between the polymerized type molds which closed and held the side face of the glass mold of two upper and lower sides which have countered, for example with a predetermined interval with adhesive tape, and photopolymerization is carried out by thermal polymerization or UV irradiation with heating.

[0061]After a polymerization, a mold is disassembled, the plastics of lens shape are taken out, annealing can be performed after that, polymerization distortion can be removed, and a plastic lens substrate can be obtained. Thus, the obtained ultraviolet absorbability plastic lens is excellent in the absorption engine performance of the ultraviolet radiation of full wave length, and can protect an eye from ultraviolet radiation. Since the ultraviolet ray absorbent has not deposited on the surface, adhesion with lenses formed after that, such as a hard court film, a primer layer, and a coating, is not checked, and it has the outstanding engine performance.

[0062]

[Working example]Hereafter, the working example of this invention is described.

[0063][Working example 1] As a polythiol compound, 87 g of 4-mercaptomethyl 3,6-dithio 1,8-octanedithiol, As a polyisocyanate compound, 94 g of m-xylylene diisocyanate, 2.72 g (they are 1.5 weight sections to raw material monomer 100 weight section) of 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol (molecular weight 225) was mixed as 0.15 g of internal release agents, and an ultraviolet ray absorbent, and it fully agitated for about 1 hour. Then, 0.03 g of dibutyltin dichloride was added as a polymerization catalyst, and after making it dissolve, deaeration was performed under the vacuum of 5mmHg for 60 minutes. Then, it pours in into the mold which consists of the glass type and tape for lens shaping of -3.00D by 1.0 mm of main thickness, It polymerized all over the heating furnace which is held for 7 hours and carries out [at 40 **,] temperature up over 10 hours from 40 ** to 120 ** after that, the after-cooling glass type and the tape were removed, and the sulfur-containing urethane system lens was obtained. The annealing was performed at 120 ** for 2 hours, and the internal strain was removed.

[0064]The content of the ultraviolet ray absorbent of this plastic lens is 1.48 weight %. The obtained plastic lenses were the refractive index 1.66 and Abbe's number 32, and were the engine performance which does not have coloring, either and was excellent as a lens.

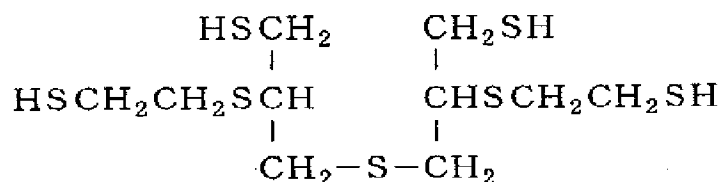
[0065]The spectral transmittance curve of the ultraviolet radiation of this plastic lens is shown in A of drawing 1. According to this spectral transmittance curve A, the permeability of the ultraviolet radiation in 400 nm is about 8%, and having sufficient ultraviolet absorption ability is admitted. There is also little visible absorption of light, the permeability in 420 nm is about 80%, and it is admitted that there is little coloring.

[0066][Working example 2] Three sorts of 4 organic-functions mercapto compounds denoted by 103 g of m-xylylene diisocyanate, and the following constitutional formula (A), (B), and (C) as a polyisocyanate compound (the mixing ratio of A component, B component, and C component is a molar ratio, and is A/B/C=85/5/10)

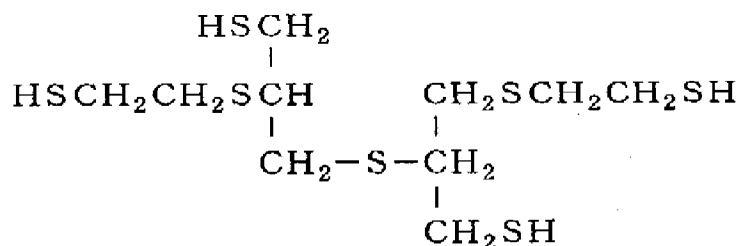
[0067]

[Chemical formula 8]

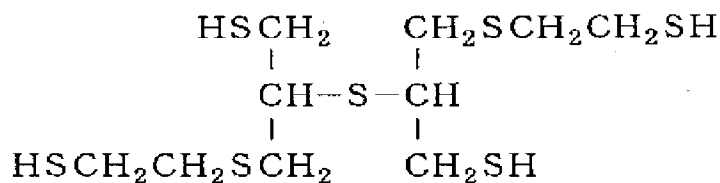
[A]



[B]



[C]



[0068] 3.45 g (they are 1.7 weight sections to raw material monomer 100 weight section) of 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol was mixed as 100 g, 0.15 g of internal release agents, and an ultraviolet ray absorbent, and it fully agitated for about 1 hour. Then, 0.06 g of dibutyltin dichloride was added as a polymerization catalyst, and after making it dissolve, deaeration was performed under the vacuum of 5mmHg for 60 minutes.

[0069] Then, it pours in into the mold which consists of the glass type and tape for lens shaping of -3.00D by 1.0 mm of main thickness, It polymerized all over the heating furnace which is held for 7 hours and carries out [at 40 **,] temperature up over 10 hours from 40 ** to 120 ** after that, the after-cooling glass type and the tape were removed, and the sulfur-containing urethane system lens was obtained. The annealing was performed at 120 ** for 2 hours, and the internal strain was removed.

[0070] The content of the ultraviolet ray absorbent of this plastic lens is 1.67 weight %. The obtained plastic lenses were the refractive index 1.66 and Abbe's number 32, and spectral transmittance is almost the same as the working example 1, and was excellent in the absorptivity of the ultraviolet radiation of full wave length, and it did not almost have coloring, either.

[0071][Working example 3] As a polythiol compound, 40 g of 4-mercaptomethyl 3,6-dithio 1,8-octanedithiol, As a polyisocyanate compound, 60 g of hydro-diphenylmethane diisocyanate, 3.0 g (they are three weight sections to raw material monomer 100 weight section) of 2-(2-hydroxy-5-tert-octylphenyl)-2H-benzotriazol (molecular weight 323) was mixed as 0.15 g of internal release agents, and an ultraviolet ray absorbent, and it fully agitated for about 1 hour. Then, 0.05 g of dimethyltin dichloride was added as a polymerization catalyst, and after making it dissolve, deaeration was performed under the vacuum of 5mmHg for 60

minutes.

[0072]Then, it pours in into the mold which consists of the glass type and tape for lens shaping of -3.00D by 1.0 mm of main thickness, It polymerized all over the heating furnace which is held for 7 hours and carries out [at 40 **,] temperature up over 10 hours from 40 ** to 120 ** after that, the after-cooling glass type and the tape were removed, and the sulfur-containing urethane system lens was obtained. The annealing was performed at 120 ** for 2 hours, and the internal strain was removed.

[0073]The content of the ultraviolet ray absorbent of this plastic lens is 2.9 weight %. They were the refractive index 1.60 and Abbe's number 42, the obtained plastic lens did not have a deposit of an ultraviolet ray absorbent, and its adhesion of the hard court film and the coating was also good.

[0074][Comparative example 1] The plastic lens was obtained like the working example 1 in working example 1 except having changed the quantity of ultraviolet ray absorbent 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol into 0.09 g (they are 0.05 weight sections to raw material monomer 100 weight section).

[0075]The curve of the spectral transmittance of the ultraviolet radiation of the obtained plastic lens is shown in B of drawing 1. Although ultraviolet radiation of 380 nm or less was thoroughly absorbed from this spectral transmittance curve B, the permeability of the ultraviolet radiation in 400 nm was about 70%, and was insufficient for protection of an eye.

[0076] [Comparative example 2] The plastic lens was obtained like the working example 1 in working example 1 except changing an ultraviolet ray absorbent into 7.24 g of 4-dodecyloxy-2-hydroxy benzophenone (molecular weight 383). The ultraviolet ray absorbent had deposited considerably on the obtained plastic lens surface.

[0077][Comparative example 3] In working example 1, 87 g of 4-mercaptomethyl 3,6-dithio 1,8-octanedithiol, [94 g of m-xylylene diisocyanate and the mixed liquor of 0.15 g of internal release agents] 0.03 g of dibutyltin dichloride was added as a polymerization catalyst, and after making it dissolve, 2.72 g of 2-(2-hydroxy-5-methylphenyl)-2H-benzotriazol was mixed and agitated as an ultraviolet ray absorbent. The solution thickened and an ultraviolet ray absorbent did not dissolve in churning of 1 hour, and mixing. The ultraviolet ray absorbent dissolved over the time of churning of more than the usual twice, and mixing after all.

[0078]

[Effect of the Invention]The ultraviolet absorbability plastic lens of this invention can absorb the ultraviolet radiation of full wave length effectively, and can protect an eye from ultraviolet radiation.

[0079]According to the manufacturing method of the ultraviolet absorbability plastic lens of this invention, this ultraviolet absorbability plastic lens can be manufactured with sufficient productivity.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-271501

(43)公開日 平成11年(1999)10月8日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

G 0 2 B 1/04

G 0 2 B 1/04

B 2 9 D 11/00

B 2 9 D 11/00

C 0 8 G 18/38

C 0 8 G 18/38

G 0 2 B 3/00

G 0 2 B 3/00

Z

G 0 2 C 7/10

G 0 2 C 7/10

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-69151

(22)出願日

平成10年(1998)3月18日

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 井領 毅明

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72)発明者 斉藤 徹

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72)発明者 久保田 聡

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

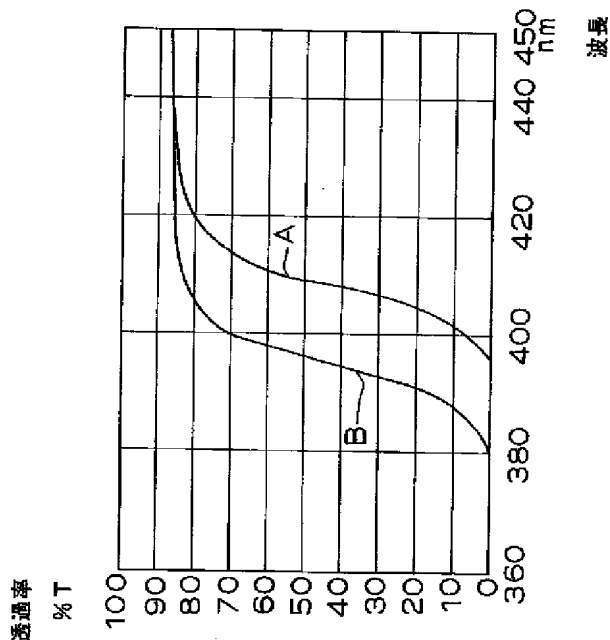
(74)代理人 弁理士 鈴木 喜三郎 (外2名)

(54)【発明の名称】 紫外線吸収性プラスチックレンズ及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 全波長の紫外線をほとんど完全に吸収できる紫外線吸収性プラスチックレンズを得る。生産性良くかかるレンズを得る。

【解決手段】 分子量が360以下の紫外線吸収剤を、原料モノマー100重量部に対して0.7〜5重量部の割合で含有するプラスチックレンズとする。重合触媒を入れる前に紫外線吸収剤を原料モノマーに混合する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量が360以下の紫外線吸収剤を、原料モノマー100重量部に対して0.7～5重量部の割合で含有することを特徴とする紫外線吸収性プラスチックレンズ。

【請求項2】 前記紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール系化合物である請求項1記載の紫外線吸収性プラスチックレンズ。

【請求項3】 前記原料モノマーが、ポリイソシアネート化合物とポリオール化合物の混合物を主成分とする請求項1又は2記載の紫外線吸収性プラスチックレンズ。

【請求項4】 原料モノマー100重量部に対して分子量が360以下の紫外線吸収剤を0.7～5重量部の割合で混合する第1混合工程と、前記第1混合工程後、重合触媒を添加する第2混合工程と、前記第2混合工程後、前記原料モノマーを重合させる重合工程とを有することを特徴とする紫外線吸収性プラスチックレンズの製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

【発明の属する技術分野】本発明は、眼を紫外線から守る紫外線吸収性プラスチックレンズ及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラスチックは、光、特に紫外線によって劣化し、黄変などが生じることが知られている。太陽光に直接当たるプラスチックレンズの紫外線による劣化を防止するために、モノマー中に紫外線吸収剤を添加して重合を行い、プラスチックレンズ中に紫外線吸収剤を含有させることが従来よりごく普通に行われている。

【0003】この場合の紫外線吸収剤の含有量は、プラスチックレンズの劣化防止の観点から短波長の紫外線を吸収できれば十分であり、あまり高濃度にするとプラスチックレンズが黄色化するため、原料モノマー100重量部に対して0.05～0.2重量部程度と微量である（特開平1-230003号公報、特開平5-164902号公報等参照）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年、オゾン層の破壊により地上に到達する紫外線量の増加が問題とされ、人体に対する有害性が叫ばれるようになった。

【0005】人体の中でも眼は特に紫外線の影響を受けやすい部位であり、長期にわたって必要以上に紫外線を浴びると白内障になり易いと言われている。

【0006】紫外線は約180～400nmの電磁波である。このうち、380nm以下の波長の紫外線は、上述したプラスチックレンズへの紫外線吸収剤の微量の添

加で十分吸収できているが、380～400nmの長波長の紫外線に対しては吸収性能が低かった。しかし、380～400nmの紫外線は透過性が高く、眼に有害であるため、現在では、更にこのような長波長を含む紫外線全部をほとんど完全に吸収することが要望されている。

【0007】本発明は、上記要望に鑑みなされたもので、全ての紫外線を有効に吸収できる紫外線吸収性プラスチックレンズ及びその製造方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成するため、鋭意検討を重ねた。

【0009】プラスチックレンズに紫外線吸収能を付与するためには、主として次の含浸方法と練り込み法とがある。

【0010】含浸方法は、例えば特開平1-230003号公報、特開平9-269401号公報に記載されているように、紫外線吸収剤を水あるいは有機溶媒に溶解し、この紫外線吸収剤を含有する液中に成形されたプラスチックレンズを浸漬し、紫外線吸収剤をプラスチックレンズ表面に含浸させる方法である。特開平9-269401号公報には、この方法で400nmでの紫外線透過率が2.75%のプラスチックレンズが得られたと報告されている。

【0011】しかし、本発明者が検討したところ、この含浸方法は、紫外線吸収剤によってレンズ表面の物性が変化するため、レンズ表面に後から形成するハードコート層やプライマー層との密着性が低下するという問題がある。また、染色可能なハードコート層を用いて、ハードコート層の表面に紫外線吸収剤を塗布、あるいは含浸させることが可能であるが、その場合はハードコート層の耐擦傷性や耐久性が低下するという問題がある。更に、（メタ）アクリレート、チオウレタン系の高屈折率で現在主流のプラスチックは、染色性が悪い。そのため、これらのレンズ表面に紫外線吸収剤を含浸せよとすると、時間がかかるため作業性が低下したり、均一に含浸させることが難しいため、歩留まりが低下するという問題がある。そのため、含浸方法は、品質面、コスト面で満足のいくものではなかった。

【0012】一方、練り込み法は、特開平1-230003号公報、特開平5-164902号公報等に記載されているように、プラスチック基材となる原料モノマーに紫外線吸収剤を添加して混合した後、ガラス型の中で重合を行って紫外線吸収剤が練り込まれたプラスチックレンズを得る方法である。

【0013】しかし、この練り込み法で380～400nmの波長の紫外線を十分に吸収させるためには、かなり高濃度の紫外線吸収剤を原料モノマーに混合しなければならない。そのため、上述したようにレンズとして使

えない程黄色に着色するという問題がある。また、紫外線吸収剤の種類によっては、成形時に紫外線吸収剤が表面に析出するという問題がある。また、モノマーの種類によってはガラス型との密着性が悪くなって、重合中のハガレによって型の転写ができず、外観不良や度数不良などが生じるという問題がある。更に、モノマーの種類と紫外線吸収剤との組み合わせによっては、モノマーが硬化しなくなったり、重合反応が不均一になることが知られている。

【0014】そのため、特開平9-269401号公報には、練り込み法によりプラスチックレンズに400nm以下の波長光を吸収する紫外線吸収能力を付与することは、非常に困難であることがわかった、と記載されているように、従来、練り込み法でプラスチックレンズ内に紫外線吸収剤を多量に含有させることは困難であると考えられていた。

【0015】これに対し、本発明者は、かかる練り込み法で紫外線吸収剤をプラスチックレンズに多量に含有させるために、紫外線吸収剤の分子量に着目した。即ち、同じ量を含有させる場合に、紫外線吸収剤の分子量が小さければ原料モノマーに対する溶解性が高くなり、かつ、モル比換算では多くなり、紫外線吸収能が向上するという見地から検討した結果、紫外線吸収剤の分子量が360以下であれば、原料モノマーによっては380～400nmの波長の紫外線を十分に吸収できる量の紫外線吸収剤をプラスチックレンズに析出等の問題点なく練り込めることを確認して、本発明をなすに至った。

【0016】従って、請求項1記載の発明は、分子量が360以下の紫外線吸収剤を、原料モノマー100重量部に対して0.7～5重量部の割合で含有することを特徴とする紫外線吸収性プラスチックレンズを提供する。

【0017】また、紫外線吸収剤の中でも、ベンゾトリアゾール系の化合物は、原料モノマーと相溶性が良く、かつプラスチックレンズを黄色に着色することが少ないため、好ましい紫外線吸収剤である。

【0018】従って、請求項2記載の発明は、前記紫外線吸収剤が、ベンゾトリアゾール系化合物である請求項1記載の紫外線吸収性プラスチックレンズを提供する。

【0019】また、前記原料モノマーのなかでも、ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物の混合物を主成分とするものが、紫外線吸収剤を多く含有させても、問題が生じないことが認められ、好ましいことがわかった。

【0020】従って、請求項3記載の発明は、前記原料モノマーが、ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物の混合物を主成分とする請求項1又は2記載の紫外線吸収性プラスチックレンズを提供する。

【0021】また、紫外線吸収剤を多量に原料モノマーに配合すると、原料モノマーに紫外線吸収剤を均一に溶解させるには、紫外線吸収剤を原料モノマーに添加した

後、混合、攪拌する時間がある程度必要である。一方、原料モノマーに重合触媒を添加すると常温でも徐々に重合反応が進行して増粘する。そのため、重合触媒と紫外線吸収剤を同時に添加するのではなく、重合触媒を添加する前に原料モノマーに紫外線吸収剤を添加して混合することにより、紫外線吸収剤を溶解させるための混合時間が短くなり、生産性が良好になることがわかった。

【0022】従って、請求項4記載の発明は、原料モノマー100重量部に対して分子量が360以下の紫外線吸収剤を0.7～5重量部の割合で混合する第1混合工程と、前記第1混合工程後、重合触媒を添加する第2混合工程と、前記第2混合工程後、前記原料モノマーを重合させる重合工程とを有することを特徴とする紫外線吸収性プラスチックレンズの製造方法を提供する。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明するが、本発明は下記の実施の形態に限定されるものではない。

【0024】本発明の紫外線吸収性プラスチックレンズは、上述したように、分子量が360以下の紫外線吸収剤を、原料モノマー100重量部に対して0.7～5重量部の割合で含有する。

【0025】ここで、本発明で用いることができる原料モノマーとしては、特に制限されないが、例えばチオウレタン系樹脂となるポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物の混合物を主成分とするもの、(メタ)アクリレート系化合物、ジエチレングリコールビスア릴カーボネート等を例示できる。

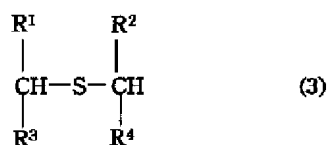
【0026】チオウレタン系樹脂の一方の原料であるポリイソシアネート化合物としては、例えばトリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメリック型ジフェニルメタンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、水添キシリレンジイソシアネート、水添ジフェニルメタンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、
2, 5-ビス(イソシアネートメチル)ピシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、2, 6-ビス(イソシアネートメチル)ピシクロ[2. 2. 1]ヘプタン、3, 8-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2. 6}]-デカン、3, 9-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2. 6}]-デカン、
4, 8-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2. 6}]-デカン、4, 9-ビス(イソシアネートメチル)トリシクロ[5. 2. 1. 0^{2. 6}]-デカン、ダイマー酸ジイソシアネート等のポリイソシアネート化合物及びそれらの化合物のアロファネート変性体、ビュレット変性体、イソシアヌレート変性体が挙げられ、これらの化合物を単独で又は2種以上

を混合して用いることができる。これらのポリイソシアネート化合物の中では、紫外線吸収剤との相溶性から、芳香族系の化合物が好ましい。

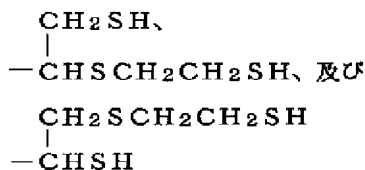
【0027】チオウレタン系樹脂のもう一方の原料であるポリチオール化合物としては、特に制限されないが、例えば下記式(1)で示される4-メルカプトメチル-3,6-ジチオ-1,8-オクタンジチオール、下記式(2)で示されるペンタエリスリトールテトラ(3-メルカプトプロピオネート)、及び下記一般式(3)で示されるメルカプト基を4個以上有するポリチオール化合物を例示することができる。

【0028】

【化1】

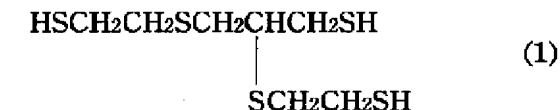


(但し、式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、 H 、 $-\text{CH}_2\text{SH}$ 、 $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ 、



から選ばれ、分子中にSH基が4個以上存在する組み合わせである。)

【0031】この一般式(3)で示されるポリチオール化合物の具体例としては、例えば次のような構造式の化合物を挙げることができる。



【0029】

【化2】

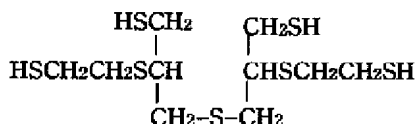
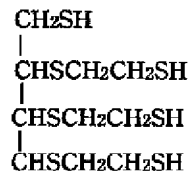
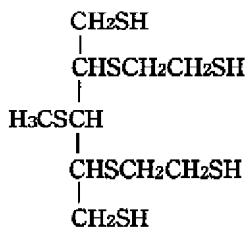
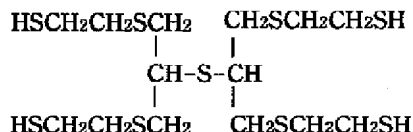
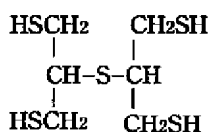


【0030】

【化3】

【0032】

【化4】



【0033】ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物の混合割合は、イソシアネート基とチオール基の官能基の割合が NCO/SH (モル比) $=0.5\sim3$ 、

0、特に0.5～1.5の範囲が好ましい。

【0034】チオウレタン系樹脂の原料モノマーは、これらのポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物

を主成分とするが、その他の成分としては、後述する紫外線吸収剤以外に、例えば内部離型剤、鎖延長剤、架橋剤、光安定剤、酸化防止剤、分散染料、油溶染料、顔料などの着色剤、反応触媒などを原料モノマー中に配合することができる。

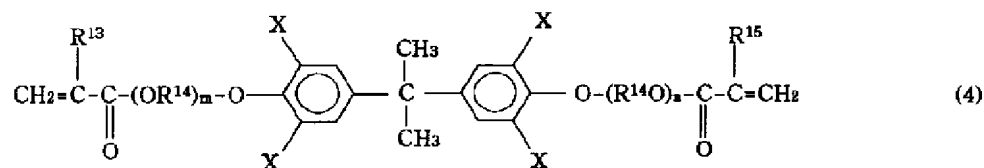
【0035】チオウレタン系樹脂は、屈折率、アッペ数が高く、衝撃強度も高いという特性を備え、プラスチックレンズの材料として優れている。また、紫外線吸収剤を良く溶解し、成形時に紫外線吸収剤が表面に析出することが少ない。また、内部離型剤を必要とするほどガラスとの密着性が良好であり、紫外線吸収剤を高濃度で含有させても、ガラス型で重合させたときにガラス型との

密着性が悪くなるという現象も発生せず、しかも、重合が紫外線吸収剤によって阻害されるおそれもほとんどないという特性を有するため、本発明の紫外線吸収性プラスチックレンズの素材として最も優れている。

【0036】また、原料モノマーの(メタ)アクリレート系化合物としては、下記一般式(4)で示される(メタ)アクリレート系モノマーを例示でき、他の重合性モノマーと共重合させることにより、プラスチックレンズを得ることができる。

【0037】

【化5】



【0038】(但し、式中、 R^{13} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{14} は $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 基又は $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2-$ 基を示し、 X は水素原子又はフッ素を除くハロゲン原子を示し、 $m+n$ は、0~8の整数を示す。)

一般式(4)の(メタ)アクリレート系モノマーの具体例としては、2, 2-ビス(3, 5-ジブロム-4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(β -ヒドロキシ- γ -(メタ)アクリロイルオキシ)プロポキシフェニル]プロパン等があげられる。

【0039】また、(メタ)アクリレート系化合物と共重合させる他の重合性モノマーとしてはスチレン、クロロスチレン、プロモスチレン、 α -メチルスチレン等の芳香族単官能性ビニルモノマー、ジビニルベンゼン又はその塩素・臭素置換された誘導体等の芳香族多官能性ビニルモノマー、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、フェノキシメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート等の単官能性(メタ)アクリレート系モノマー、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールのジ(メタ)アクリレート、各種イソシアネート化合物と水酸基又はメルカプト基含有(メタ)アクリレートから得

られるウレタン(メタ)アクリレート等の多官能性(メタ)アクリル系モノマー、さらには前記式(1)、式(2)及び式(3)のチオール化合物、ペンタエリスリトールテトラ(メルカプトアセテート)等のチオール化合物を用いることができる。これらのモノマーは、1種を単独で又は2種以上を同時に使用することも可能である。

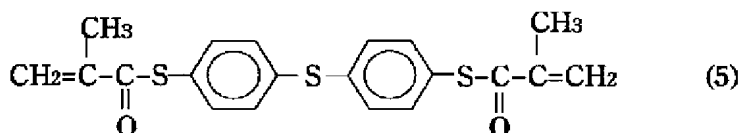
【0040】前記一般式(4)の(メタ)アクリレート系モノマーとその他の重合性モノマーの配合割合は、(メタ)アクリレート系モノマーが20~80重量%、その他の重合性モノマーが80~20重量%の範囲が好ましい。また、これらの原料モノマー以外の成分としては、後述する紫外線吸収剤以外に、例えば有機過氧化物、アゾ化合物等の一般的な熱重合開始剤及び/又はアセトフェノン系、ベンザイン系、ベンゾフェノン系等の一般的な光重合開始剤、架橋剤、光安定剤、酸化防止剤、分散染料・油溶染料・顔料などの着色剤等を適宜添加することができる。

【0041】(メタ)アクリレート系のプラスチックレンズは、屈折率が高く曲げ強度に優れる。

【0042】また、原料モノマーとして、硫黄原子と芳香族環を分子構造中に有する(メタ)アクリレート系及び/又はビニル系モノマーと他の重合性モノマーとの共重合体を得る配合を挙げることができる。ここで硫黄原子と芳香族環を分子構造中に有する(メタ)アクリレート系及び/又はビニル系モノマーとしては下記式(5)、一般式(6)で表される化合物等があげられる。

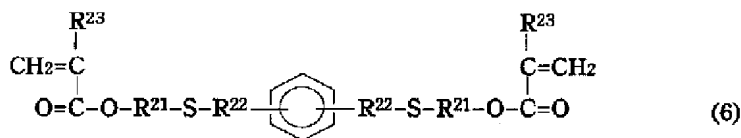
【0043】

【化6】



【0044】

【化7】



【0045】（式中、 R^{23} は水素原子又はメチル基を示し、 R^{21} 及び R^{22} はそれぞれ炭素数1～8のアルキレン基を示す。）

その他の重合性モノマーとしては上述した芳香族単官能性ビニルモノマー、芳香族多官能性ビニルモノマー、単官能性（メタ）アクリレート系モノマー、多官能性（メタ）アクリレート系モノマー、チオール化合物等の1種又は2種以上を用いることができる。

【0046】硫黄原子と芳香族環を分子構造中に有する（メタ）アクリレート系及び／又はビニル系モノマーとその他の重合性モノマーとの配合比は、硫黄原子と芳香族環を分子構造中に有する（メタ）アクリレート系及び／又はビニル系モノマーが20～80重量%、その他の重合性モノマーが80～20重量%の範囲が好ましく、これらの原料モノマーから屈折率が高く耐熱性に優れる共重合体を得ることができる。後述する紫外線吸収剤以外に配合できる原料としては、例えば有機過酸化物、アゾ化合物等の一般的な熱重合開始剤及び／又はアセトフェノン系、ベンゾイン系、ベンゾフェノン系等の一般的な光重合開始剤、架橋剤、光安定剤、酸化防止剤、分散染料・油溶染料・顔料などの着色剤等を適宜添加することができる。

【0047】また、紫外線吸収剤として、本発明においては、分子量が360以下の化合物を用いる。分子量が360を超える紫外線吸収剤を用いると、原料モノマー中への溶解度が低下し、後述する5重量部以下の配合量でもプラスチックレンズ表面に析出し、かつ析出しない限界量では十分な紫外線吸収能力がなく、380～400nmの波長の紫外線を十分に吸収できるプラスチックレンズを得ることができず、本発明の目的を達成することができない。

【0048】分子量が360以下の紫外線吸収剤としては、シアノアクリレート系、サリチル酸系、ベンゾフェノン系、ベンゾトリアゾール系等がある。シアノアクリレート系の紫外線吸収剤としては、例えばエチル-2-シアノ-3,3-ジフェニルアクリレート（分子量277）を例示することができる。サリチル酸系紫外線吸収剤としては、フェニルサリシレート（分子量214）、4-tert-ブチルフェニルサリシレート（分子量2

70）、p-オクチルフェニルサリシレート（分子量326）等を例示できる。ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノン（分子量214）、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン（分子量228）、2-ヒドロキシ-4-オクチロキシベンゾフェノン（分子量326）、2,2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン（分子量224）、2,2'-ジヒドロキシ-4,4'-ジメトキシベンゾフェノン（分子量274）、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン（分子量246）等を例示することができる。

【0049】ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、例えば2-（2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール（分子量225）、2-（2-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール（分子量250）、2-（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール（分子量323）、2-（2-ヒドロキシ-4-オクチロキシフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール（分子量339）、2-（2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-アミルフェニル）ベンゾトリアゾール（分子量351）、5-クロロ-2-（3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール（分子量358）、2-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル）-5-クロロ-2H-ベンゾトリアゾール（分子量316）、2-（3,5-ジ-tert-ペンチル-2-ヒドロキシフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール（分子量352）、2-（3,5-ジ-tert-ブチル-2-ヒドロキシフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール（分子量323）、2-（2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル）-2H-ベンゾトリアゾール（分子量323）等を例示することができる。

【0050】これらの紫外線吸収剤の中では、ベンゾトリアゾール系が、原料モノマーに対する溶解性が良好であり、紫外線吸収能力が高く、しかも化合物単体での色が淡色か白色でレンズが着色しにくいという特徴を備えているため、好ましい。とりわけチオウレタン系樹脂の原料モノマーに対しては溶解性が良好であり、しかも理

由は不明であるが、分光分布曲線の立ち上がりがシャープになり、可視光域の波長の吸収率が低下するため、レンズの黄色味が少なくなるという効果も得られる。ベンゾトリアゾール系の中でも2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(分子量225)は、置換基が短く、分子量が小さいため、原料モノマーに対する溶解性が良好であり、黄色になることが少ないため、好ましい紫外線吸収剤である。

【0051】従って、原料モノマーと紫外線吸収剤の好ましい組み合わせとしては、ポリイソシアネート化合物とポリチオール化合物の混合物を主成分とするチオウレタン系樹脂の原料モノマーとベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、特に2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールを挙げることができる。中でも芳香族系のポリイソシアネート化合物を使う場合には、相溶性に優れているため、この2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールとの組み合わせが特に好ましい。

【0052】紫外線吸収剤の配合量は、原料モノマー100重量部に対して0.7~5重量部、好ましくは1~3重量部である。紫外線吸収剤をこの範囲で配合したプラスチックレンズは、380~400nmの波長の紫外線を十分に吸収し、全ての紫外線をほとんど吸収できるため、眼を紫外線から保護することができる。具体的には、厚さ1mmのレンズの400nmでの紫外線の透過率を15%未満、300~400nmの波長域での平均光線透過率を1%未満とすることができる。紫外線吸収剤の配合量が多すぎると、原料モノマーへの溶解が困難になり、成形時にプラスチックレンズ表面に紫外線吸収剤が析出したり、ガラス型との密着性が低下したり、重合反応が阻害されるという不都合が生じる。

【0053】次に、本発明の紫外線吸収性プラスチックレンズの製造方法は、上述したように、原料モノマー100重量部に対して分子量が360以下の紫外線吸収剤を0.7~5重量部の割合で混合する第1混合工程と、この第1混合工程後、重合触媒を添加する第2混合工程と、第2混合工程後、前記原料モノマーを重合させる重合工程とを有する。

【0054】即ち、重合触媒の添加の前に紫外線吸収剤を原料モノマーと十分に混合させるものである。紫外線吸収剤を原料モノマーに上述した割合で添加すると、十分均一に溶解させるためには、攪拌、混合時間が例えば1時間程度必要である。この紫外線吸収剤を攪拌、混合するための所用時間は、紫外線吸収剤を従来より原料モノマーに多量に配合する本発明方法に特有の工程である。原料モノマーに重合触媒を添加すると常温でも重合が徐々に進行するため原料モノマー溶液が徐々に増粘する。そのため、原料モノマーに重合触媒と紫外線吸収剤を添加すると、攪拌時間がかかればそれだけ増粘のために更に溶解のための時間がかかる悪循環のために、紫外

線吸収剤を均一に溶解させるにはかなりの攪拌、混合時間が必要で、生産性が悪くなると共に、原料モノマーの可使時間が短くなり、生産に支障がある。

【0055】従って、本発明の紫外線吸収性プラスチックレンズの製造方法によれば、生産性良く原料の混合を行うことができる。

【0056】本発明の製造方法は、重合触媒を添加する前に紫外線吸収剤を原料モノマーに均一に溶解させる工程以外は、通常のプラスチックレンズの製造方法に準じて行うことができる。

【0057】第1混合工程は、通常、0.5~2時間程度の時間をかけて原料モノマー中に紫外線吸収剤を十分に混合、攪拌して均一に溶解させる工程である。この時に、原料モノマーと紫外線吸収剤以外の成分も紫外線吸収剤と共に添加して混合することが好ましい。

【0058】第2混合工程では、原料モノマーに紫外線吸収剤が十分に溶解した溶液に、重合触媒を添加し、混合攪拌して重合触媒を溶液に溶解させる。

【0059】この重合触媒の種類は、原料モノマーの種類、重合方法によって適宜選択され、特に制限されない。

【0060】第2工程後、好ましくは真空下で重合原料溶液を脱気する。次に、例えば所定の間隔をもって対向している上下2枚のガラスモールドの側面を粘着テープで封止して保持した重合型のモールド間の隙間に重合原料溶液を注入し、加熱により熱重合又は紫外線照射により光重合させる。

【0061】重合後、型を分解してレンズ形状のプラスチックを取り出し、その後アニーリングを行って重合歪みを除去し、プラスチックレンズ基材を得ることができる。このようにして得られた紫外線吸収性プラスチックレンズは、全波長の紫外線の吸収性能に優れ、眼を紫外線から保護できる。また、紫外線吸収剤が表面に析出していないため、その後形成するハードコート膜、プライマー層、反射防止膜等のレンズとの密着性を阻害することがなく、優れた性能を有する。

【0062】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

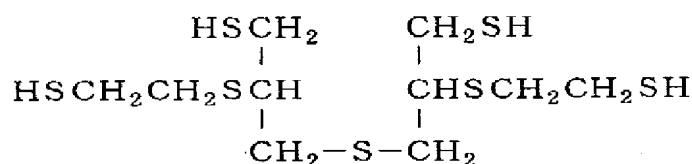
【0063】〔実施例1〕ポリチオール化合物として4-メルカプトメチル-3,6-ジチオ-1,8-オクタンジチオール87g、ポリイソシアネート化合物としてm-キシリレンジイソシアネート94g、内部離型剤0.15g、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(分子量225)2.72g(原料モノマー100重量部に対して1.5重量部)を混合し、1時間ほど十分に攪拌した。この後、重合触媒としてジブチルスズジクロライド0.03gを添加し、溶解させた後、5mmHgの真空下で60分脱気を行った。その後、中心厚1.0mmでφ3.00Dのレンズ成形用のガラス型とテープ

よりなるモールド型中に注入し、40℃で7時間保持し、その後40℃から120℃まで10時間かけて昇温する加熱炉中で重合を行い、冷却後ガラス型とテープを除去し、含硫ウレタン系レンズを得た。更に、120℃で2時間アニールを行い、内部歪みを除去した。

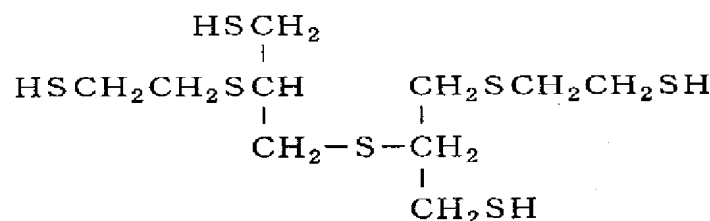
【0064】このプラスチックレンズの紫外線吸収剤の含有量は、1.48重量%である。得られたプラスチックレンズは屈折率1.66、アッペ数32であり、着色もなく、レンズとして優れた性能であった。

【0065】このプラスチックレンズの紫外線の分光透過率曲線を図1のAに示す。この分光透過率曲線Aによ

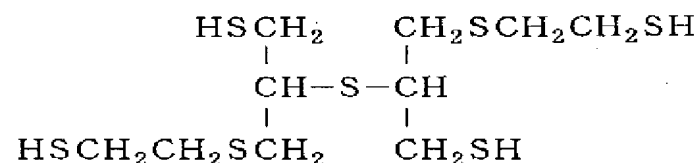
[A]



[B]



[C]



【0068】100g、内部離型剤0.15g、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール3.45g(原料モノマー100重量部に対して1.7重量部)を混合し、1時間ほど十分に攪拌した。この後、重合触媒としてジブチルスズジクロライド0.06gを添加し、溶解させた後、5mmHgの真空下で60分脱気を行った。

【0069】その後、中心厚1.0mmで-3.00Dのレンズ成形用のガラス型とテープよりなるモールド型中に注入し、40℃で7時間保持し、その後40℃から120℃まで10時間かけて昇温する加熱炉中で重合を行い、冷却後ガラス型とテープを除去し、含硫ウレタン系レンズを得た。更に、120℃で2時間アニールを行

れば、400nmでの紫外線の透過率は8%程度であり、十分な紫外線吸収能を有していることが認められる。また、可視光の吸収も少なく、420nmでの透過率は約80%であり、着色が少ないことが認められる。

【0066】〔実施例2〕ポリイソシアネート化合物としてm-キシリレンジイソシアネート103gと下記構造式(A)、(B)、(C)で表される3種の4官能メルカプト化合物(A成分、B成分、C成分の混合比はモル比でA/B/C=85/5/10)

【0067】

【化8】

い、内部歪みを除去した。

【0070】このプラスチックレンズの紫外線吸収剤の含有量は、1.67重量%である。得られたプラスチックレンズは屈折率1.66、アッペ数32であり、分光透過率は実施例1とほぼ同じであり、全波長の紫外線の吸収性に優れていると共に、着色もほとんどなかった。

【0071】〔実施例3〕ポリチオール化合物として4-メルカプトメチル-3,6-ジチオ-1,8-オクタンジチオール40g、ポリイソシアネート化合物として水添ジフェニルメタンジイソシアネート60g、内部離型剤0.15g、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-tert-オクチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(分子量323)3.0g(原料モノマ

ー100重量部に対して3重量部)を混合し、1時間ほど十分に攪拌した。この後、重合触媒としてジメチルスズジクロライド0.05gを添加し、溶解させた後、5mmHgの真空下で60分脱気を行った。

【0072】その後、中心厚1.0mmでφ3.00Dのレンズ成形用のガラス型とテープよりなるモールド型中に注入し、40℃で7時間保持し、その後40℃から120℃まで10時間かけて昇温する加熱炉中で重合を行い、冷却後ガラス型とテープを除去し、含硫ウレタン系レンズを得た。更に、120℃で2時間アニールを行い、内部歪みを除去した。

【0073】このプラスチックレンズの紫外線吸収剤の含有量は、2.9重量%である。得られたプラスチックレンズは屈折率1.60、アッペ数42であり、紫外線吸収剤の析出がなく、ハードコート膜、反射防止膜の密着性も良好であった。

【0074】〔比較例1〕実施例1で紫外線吸収剤2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾールの量を0.09g(原料モノマー100重量部に対して0.05重量部)に変更した以外は実施例1と同様にしてプラスチックレンズを得た。

【0075】得られたプラスチックレンズの紫外線の分光透過率の曲線を図1のBに示す。この分光透過率曲線Bから、380nm以下の紫外線は完全に吸収しているが、400nmでの紫外線の透過率は約70%であり、眼の保護には不十分であった。

【0076】〔比較例2〕実施例1で紫外線吸収剤を4-オードキシロキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノン(分子量383)7.24gに変更する以外は実施例1と同様にしてプラスチックレンズを得た。得られたプラスチックレンズ表面に紫外線吸収剤がかなり析出していた。

【0077】〔比較例3〕実施例1で、4-メルカプトメチル-3,6-ジチオ-1,8-オクタンジチオール87g、m-キシリレンジイソシアネート94g、内部離型剤0.15gの混合液に、重合触媒としてジブチルスズジクロライド0.03gを添加し、溶解させた後、紫外線吸収剤として2-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール2.72gを混合、攪拌した。溶液が増粘し、1時間の攪拌、混合では紫外線吸収剤が溶解しなかった。結局通常の2倍以上の攪拌、混合の時間をかけて紫外線吸収剤が溶解した。

【0078】

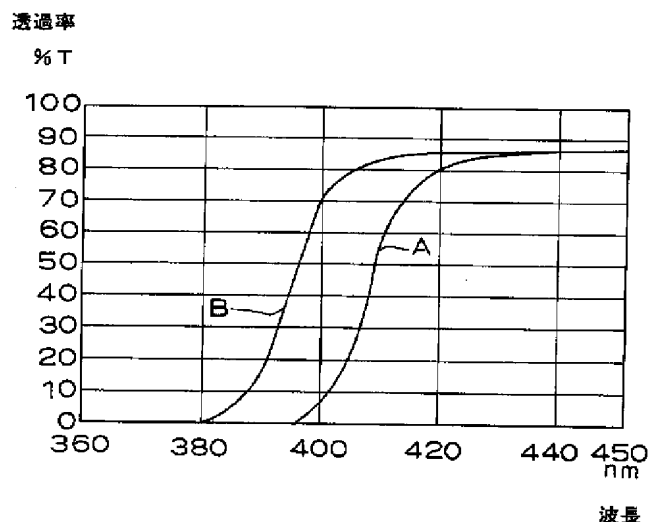
【発明の効果】本発明の紫外線吸収性プラスチックレンズは、全波長の紫外線を有効に吸収でき、眼を紫外線から保護できる。

【0079】また、本発明の紫外線吸収性プラスチックレンズの製造方法によれば、かかる紫外線吸収性プラスチックレンズを生産性良く製造できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1(A)及び比較例1(B)で製造されたプラスチックレンズの分光分布曲線を示すグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

// C 0 9 K 3/00

1 0 4

C 0 9 K 3/00

1 0 4 C

B 2 9 K 81:00